



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C11D 3/37, 3/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/41347</b> (43) Date de publication internationale: <b>19 août 1999 (19.08.99)</b>
(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR99/00269</b> (22) Date de dépôt international: <b>8 février 1999 (08.02.99)</b> (30) Données relatives à la priorité: 60/074,408                    11 février 1998 (11.02.98)                    US		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): <b>RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]</b> ; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): <b>AUBAY, Eric [FR/FR]</b> ; 14, avenue Galliéni, F-92400 Courbevoie (FR). <b>JOUBERT, Daniel [FR/FR]</b> ; 26, hameau du Bois du Luddé, F-60500 Vineuil-Saint-Firmin (FR). <b>POPOFF, Christine [US/US]</b> ; 7 Marseille Terrace, Morganville, NJ 08512 (US).			
(74) Mandataire: <b>FABRE, Madeleine-France</b> ; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).			

(54) Title: DETERGENT COMPOSITIONS CONTAINING AN AMINE SILICONE AND A POLYMER INHIBITING COLOUR TRANSFER

(54) Titre: COMPOSITIONS DETERGENTES CONTENANT UN SILICONE AMINE ET UN POLYMERÉ ANTITRANSFERT DE COULEUR

(57) Abstract

The invention concerns the use, in detergent compositions for clothes, as agent for protecting colours of white and coloured clothing, of an amine silicone associated with at least a organic polymer inhibiting colour transfer (preferably polyvinylpyrrolidone). The invention also concerns detergent compositions for washing clothes, comprising an amine silicone (SA) associated with at least an organic polymer inhibiting colour transfer (preferably polyvinylpyrrolidone). Finally, the invention concerns a method for protecting the colours of textile fibre articles by washing said articles in an aqueous medium containing said detergent compositions.

(57) Abrégé

Utilisation, dans les compositions détergentes pour le linge, comme agent de protection des couleurs du linge blanc ou coloré, d'un silicone aminé en association avec au moins un polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone de préférence). Compositions détergentes pour le lavage du linge comprenant un silicone aminé (SA) en association avec au moins un polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone de préférence). Procédé de protection des couleurs des articles en fibres textiles par lavage desdits articles à l'aide d'un milieu aqueux contenant lesdites compositions détergentes.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	VN	Viet Nam
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande		
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS DETERGENTES CONTENANT UN SILICONE AMINE ET UN POLYMERE ANTITRANSFERT DE COULEUR**

5 La présente invention a pour objet l'utilisation, dans les compositions détergentes pour le linge, comme agent de protection des couleurs du linge blanc ou coloré, d'un silicone aminé en association avec un polymère inhibiteur de transfert de couleur ; elle a également pour objet les compositions détergentes pour le linge comprenant ledit silicone aminé associé à un polymère inhibiteur de transfert de couleur ; elle en outre pour objet  
10 un procédé de protection des couleurs des articles en fibres textiles par lavage desdits articles à l'aide d'un milieu aqueux contenant lesdites compositions détergentes.

Il est connu d'utiliser dans les compositions détergentes pour le linge, les polyvinylpyrrolidones, les polyamines N-oxyde et les copolymères de N-vinylpyrrolidone et de N-vinylimidazole pour limiter les transferts de couleur pendant le lavage.

15 L'étude du phénomène de transfert de couleur au cours d'une opération de lavage en machine à laver, montre un déroulement en deux étapes :

- une première étape correspondant à une désorption des colorants fixés sur les tissus, par action de la température et des autres constituants de la composition détergente ;  
- puis une deuxième étape correspondant à la redéposition desdits colorants à l'état  
20 dissous ou dispersé dans le bain de lavage, sur d'autres tissus, avec fixation de ces colorants lors du séchage du linge.

Il a été constaté que ces polymères ou copolymères inhibiteurs de transfert de couleur n'agissent qu'à la deuxième étape, en limitant la redéposition des colorants dissous ou dispersés, par formation de complexe. Par contre, du fait des équilibres chimiques d'absorption - désorption des colorants, ces polymères peuvent conduire à une passivation des couleurs, car ils favorisent la désorption du colorant.

Il a été maintenant trouvé que l'association à ces polymères ou copolymères, d'un silicone aminé permet une protection plus efficace de couleurs, car elle permet de limiter à la fois la désorption des couleurs et la redéposition des colorants.

30 L'association des deux types d'additifs apporte donc une protection globale du linge, que celui-ci soit blanc ou coloré.

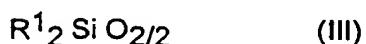
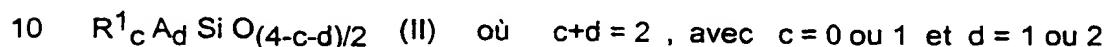
Un premier objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans les compositions détergentes pour le linge, comme agent de protection des couleurs du linge blanc ou coloré, d'au moins un silicone aminé (SA) en association avec au moins un polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT).

Pour une bonne réalisation de l'invention, les quantités de silicone aminé (SA) et de polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT) dans lesdites compositions

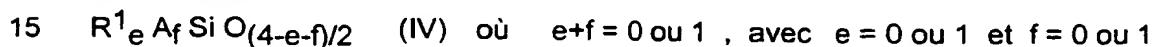
détergentes peuvent être respectivement de 0,01 à 8% (SA) et de 0,05 à 5% (PAT), de préférence de 0,1 à 5% (tout particulièrement 0,3 à 3%) (SA) et de 0,2 à 3% (PAT).

Le rapport rapport pondéral (SA) / (PAT) peut être de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 10.

Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit silicium aminé (SA) peut être choisi  
5 parmi les aminopolyorganosiloxanes (APS) comprenant des unités siloxanes de formules générales



et éventuellement



formules dans lesquelles,

\* les symboles  $R^1$  identiques ou différents, représentent un radical aliphatic linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ou phényle,  
20 éventuellement substitué par des groupes fluoro ou cyano

\* les symboles  $A$  identiques ou différents, représentent un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternisé, lié au silicium par l'intermédiaire d'une liaison SiC-

\* les symboles  $B$  identiques ou différents représentent

. une fonction OH

25 . une fonction OR, où R représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone

. une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone

30 . le symbole A.

Préférentiellement, lesdits aminopolyorganosiloxanes (APS) comprennent des unités de formule (I), (II), (III) et éventuellement (IV), où

\* dans les unités de formule (I),  $a = 1, 2 \text{ ou } 3$  et  $b = 0 \text{ ou } 1$  et

\* dans les unités de formule (II),  $c = 1$  et  $d = 1$ .

35 D'une manière préférentielle, ledit symbole A est un groupe amino de formule  
-  $R^2 - N (R^3)(R^4)$

où

\* le symbole R<sup>2</sup> représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,

\* les symboles R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents représentent

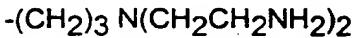
5 . H,

. un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,

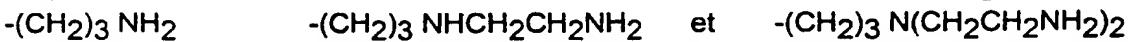
10 . un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène,

15 ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé, par exemple par un acide halohydrique ou un halogénure d'alkyle ou d'aryle.

Comme exemple de symbole A, on peut notamment mentionner ceux de formules



Parmi ceux-ci, les formules préférentielles sont



20 D'une manière préférentielle, le symbole R<sup>1</sup> représente des groupes méthyle, éthyle, vinyle, phényle, trifluoropropyle, cyanopropyle. Il représente tout particulièrement le groupe méthyle (au moins majoritairement).

Préférentiellement, le symbole B représente un groupe OR où R contient de 1 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone, ou le symbole A. D'une manière toute préférentielle, le symbole B est un groupe méthyle ou butoxy.

D'une manière préférentielle, ledit silicone aminé est au moins substantiellement linéaire. Tout préférentiellement, il est linéaire, c'est-à-dire ne contient pas de motifs de formule (IV).

Il peut présenter une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 à 30 000, de préférence de l'ordre de 3000 à 30 000.

Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdits silicones aminés (SA) ou lesdits aminopolyorganosiloxanes (APS) peuvent présenter dans leur chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionalisés.

35 Parmi les polymères ou copolymères inhibiteurs de transfert de couleur (PAT), on peut citer :

. les polyvinylpyrrolidones (PVP), de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 5 000 à 400 000, préférentiellement de l'ordre de 5 000 à 200 000, tout particulièrement de

10 000 à 50 000. Parmi les produits commerciaux, on peut mentionner les HP 50 et HP 53 de BASF ;

5 . les copolymères de N-vinylpyrrolidone et de N-vinylimidazole, linéaires ou branchés, de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 5 000 à 1 000 000, préférentiellement de l'ordre de 5 000 à 200 000, tout particulièrement de 10 000 à 20 000, présentant un rapport molaire N-vinylimidazole / N-vinylpyrrolidone de 1/1 à 0,2/1, de préférence de 0,8/1 à 0,3/1, tout particulièrement de 0,6/1 à 0,4/1 ;

10 . les polyamines N-oxyde statistiques ou séquencées présentant un rapport amine/amine N-oxyde de 10/1 à 1/1 000 000, de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 500 à 1 000 000, préférentiellement de l'ordre de 1 000 à 100 000, tout particulièrement de 5 000 à 100 000, comme les poly(4-vinylpyridine-N-oxyde) notamment, en particulier la poly(4-vinylpyridine-N-oxyde) de masse moléculaire moyenne d'environ 50 000 et présentant un rapport amine/amine N-oxyde de 1/4.

15 D'une manière préférentielle, le polymère organique antitransfert de couleur est choisi parmi les polyvinylpyrrolidones (PVP).

Selon un premier mode particulier de réalisation, l'association formée par ledit silicone aminé (SA) et les polymères organiques inhibiteurs de transfert de couleur (PAT), les polyvinylpyrrolidones (PVP) en particulier, comprend en outre une cellulase.

20 La quantité de cellulase pouvant être présente, peut aller jusqu'à 5 mg, de préférence de 0,01 mg à 3 mg d'enzyme active par gramme de composition détergente.

Parmi les cellulases, on peut citer celles décrites dans US-A-4,435,307 , GB-A-2 075 028 , GB-A-2 095 275 ,GB-A-1 368 599 , WO 92/13057 ; on peut mentionner notamment celles commercialisées par NOVO sous les noms de CELLUZYME et tout particulièrement de CAREZYME.

25 Selon un deuxième mode particulier de réalisation, l'association formée par ledit silicone aminé (SA) et les polymères organiques inhibiteurs de transfert de couleur (PAT), les polyvinylpyrrolidones (PVP) en particulier, comprend en outre un polymère antalisssure (SRP).

30 La quantité de polymère antalisssure (SRP) peut aller jusqu'à 10%, de préférence de 0,1 à 5% du poids de la composition détergente.

Parmi les polymères antalisssure (SRP), on peut mentionner de préférence les copolyesters antalisssure non-ioniques ou anioniques, téréphthaliques en particulier, hydrosolubles ou hydrodispersables.

35 Lesdits copolyesters téréphthaliques hydrosolubles ou hydrodispersables (SRP), peuvent être des polymères ou oligomères dont la chaîne comprend des motifs téréphthaloyle, des motifs oxyalkylène et / ou polyoxyalkylène dont le groupe alkylène est linéaire, cyclique ou ramifié en C<sub>2</sub> -C<sub>7</sub> , de préférence linéaire en C<sub>2</sub> ou ramifié en C<sub>3</sub> ; ils peuvent éventuellement comprendre en outre dans leur chaîne et/ou en extrémité(s) de chaîne

des motifs portant une ou plusieurs fonctions sulfoniques  $\text{SO}_3^-\text{M}^+$ , où M représente H ou un cation susceptible de former un sel, notamment un sel de métal alcalin (sodium en particulier).

Des motifs portant des fonctions sulfoniques dans la chaîne peuvent être des motifs 5 dérivés de diacides ou diesters aromatiques ou aliphatiques, comme par exemple des motifs isophtaloisulfonique, téraphthaloylsulfonique, succinylsulfonique ..., des motifs oxyalkylènes ou polyoxyalkylènes substitués par au moins une fonction alkylènesulfonique dont le radical alkylène est éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, oxyalkylenesulfonique dont le radical alkylène est 10 éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, arylènesulfonique, oxyarylènesulfonique, alkylèneoxyarylènesulfonique dont le radical alkylène est éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ...

Les fonctions sulfoniques pouvant être présentes sur des motifs en bout(s) de chaîne peuvent être par exemple des fonctions alkylènesulfoniques, benzoysulfonique, 15 phénylènesulfonique ...

A titre d'exemples de copolyester antalissoir on peut mentionner

- les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téraphthalate et/ou propylène téraphthalate et polyoxyéthylène téraphthalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) ethylène téraphthalate et/ou propylène téraphthalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téraphthalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, les motifs polyoxyéthylène téraphthalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 10000, avec une masse moléculaire du copolyester de l'ordre de 1000 à 100 000

- les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téraphthalate et/ou propylène téraphthalate et polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, avec un rapport molaire (nombre de motifs) ethylène téraphthalate et/ou propylène téraphthalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène de l'ordre de 1/10 à 10/1, les motifs polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 250 à 10000, avec une masse moléculaire du copolyester de l'ordre de 1000 à 100 000

(US-A-3 959 230, US-A-3 962 152, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, 30 US-A-4 770 666, EP-A-253 567, EP-A-201 124)

- les copolymères éthylène ou propylène téraphthalate / polyoxyéthylène téraphthalate comportant des motifs sulfoisophthaloyles dans leur chaîne (US-A-4 711 730 ; US-A-4 702 857 ; US-A-4 713 194)

- les oligomères copolyesters téraphthaliques à terminaison polyalkylèneoxyalkyles sulfonés, sulfoaroyles et contenant éventuellement des motifs sulfoisophthaloyles dans leur chaîne (US-A-4 721 580 ; US-A-5 415 807 ; US-A-4 877 896 ; US-A-5 182 043 ; US-A-5 599 782 ; US-A-4 764 289 ; EP-A-311 342 ; WO92/04433 ; WO97/42293)

- les copolymères téréphthaliques sulfonés de masse moléculaire inférieure à 20 000, obtenus par exemple à partir d'un diester de l'acide téréphthalique, d'acide isophthalique, d'un diester de l'acide sulfoisophthalique et d'un diol, éthylène glycol en particulier (WO95/32997)
- 5 - les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyester de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenu à partir d'un diester d'acide téréphthalique, éventuellement d'un diester d'acide sulfoisophthalique et d'un diol, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate (US-A-4 201 824)
- 10 - les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéraphthalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451).
- Les compositions détergentes dans lesquelles ledit silicone aminé (SA) associé à un polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT), polyvinylpyrrolidone en 15 particulier (PVP), est mis en oeuvre comme agent de protection des couleurs du linge blanc ou coloré, comprennent de l'ordre de 5 à 70%, de préférence d'au moins 5 à 50% d'au moins un agent tensioactif.
- Parmi les agents tensioactifs, on peut citer les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques habituellement utilisés dans le domaine de la détergence pour le lavage du 20 linge, tels que les
- agents tensio-actifs anioniques comme
- . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non 25 substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
  - . les alkylsulfates de formule ROSO<sub>3</sub>M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés 30 éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
  - . les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO<sub>3</sub>M où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, 35 ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
  - . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en

- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates
- le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;
- les sophorolipides, tels que ceux sous forme acide ou lactone, dérivés de l'acide 17-hydroxyoctadécénique ;
- ...
- agents tensio-actifs non-ioniques comme
- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy., les IGEPAL NP2 à NP17 de RHONE-POULENC ;
  - . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy, KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy, les SYNPERONIC A3 à A9 de ICI, les RHODASURF IT, DB et B de RHONE-POULENC ;
  - . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
  - . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
  - . les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
  - . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
  - . les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
  - . les amidoamines alcoxylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence) ;
  - . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;
  - . les hydrocarbures terpéniques alcoxylés tels que les a- ou b- pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;

les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation (par exemple par catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ; US-A-4 565 647 ; EP-A-132 043 ; EP-A-132 046 ...) présentant un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 5 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside (APG) ; on peut mentionner notamment ceux présentant

- \* un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
- \* un groupe alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
- \* un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,5 motif glucose par mole
- 10 \* un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> et en moyenne 1,6 motif glucose par mole

commercialisés respectivement sous les dénominations GLUCOPON 600 EC®, GLUCOPON 600 CSUP®, GLUCOPON 650 EC®, GLUCOPON 225 CSUP®, par HENKEL.

Lesdites compositions peuvent en outre comprendre des additifs usuels, comme 15 des adjuvants de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjuvant de détergence soit de l'ordre de 5 à 50% du poids de ladite composition, adjuvants de détergence tels que

- les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- 20 - les tetraborates ou les précurseurs de borates
- les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux
- les silicates de métaux alcalins
- les cocranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou 25 Q3, décrits dans EP-A-488 868, pour les compositions détergentes en poudre
- les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X, ...
- les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates, ...)
- 30 - les sels hydrosolubles de polymères ou copolymères carboxyliques tels que les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire 35 de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et

- d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels)
  - 5 - les éthers hydroxypolycarboxylates
  - l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
  - les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
  - les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels( 2-dodécénylsuccinates, lauryl 10 succinates, ...)
  - les esters polyacétals carboxyliques
  - l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
  - les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
  - 15 - les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique [comme l'acide N,N-bis(carboxyméthyl)glutamique et ses sels, de sodium notamment] ou d'autres acides aminés
  - les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
- des agents anti-salissures autres, en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence de 20 l'ordre de 0,1 à 5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que
- les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
  - les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates 25 greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
  - les alcools polyvinyliques
- des agents antiredéposition, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition détergente liquide, agents tels que
- 30 - la carboxyméthylcellulose
  - les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophthalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926) ;
- des agents de blanchiment, en quantité d'environ 0,1-20%, de préférence 1-10% du poids 35 de ladite composition détergente en poudre, tels que

- les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté
  - les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium
- 5    - les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-oxoperoxycaproïque, l'acide diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide peroxysuccinique, l'acide décyldiperoxysuccinique.
- 10   de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacétyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose, ...
- 15   des agents de fluorescence, en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumrique, acide cinnamique, azoles, méthinecyanines, thiophènes, ...  
des agents suppresseurs de mousse, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que
- 20   - les acides gras monocarboxyliques en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines, les triglycérides d'acides gras  
- les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires  
- les N-alkylaminotriazines
- 25   - les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates  
- les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice  
des agents adoucissants, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles
- 30   des enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que les protéases, amylases, lipases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868)  
et d'autres additifs tels que

- des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
  - des agents tampons ou des charges comme le sulfate de sodium, les carbonates ou bicarbonates de métaux alcalino-terreux.
- 5 - des pigments

Un deuxième objet de l'invention, consiste en des compositions détergentes pour le lavage du linge, comprenant au moins un silicone aminé (SA) en association avec au moins un polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT).

10 Les quantités de silicone aminé (SA) et de polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT) dans lesdites compositions détergentes peuvent être respectivement de 0,01 à 8% (SA) et de 0,05 à 5% (PAT), de préférence de 0,1 à 5% (tout particulièrement 0,3 à 3%) (SA) et de 0,2 à 3% (PAT).

Le rapport rapport pondéral (SA) / (PAT) peut être de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 10.

15 Selon un premier mode particulier de réalisation, lesdites compositions détergentes comprennent en outre une cellulase.

La quantité de cellulase pouvant être présente, peut aller jusqu'à 5 mg, de préférence de 0,01 mg à 3 mg d'enzyme active par gramme de composition détergente.

Selon un deuxième mode particulier de réalisation, lesdites compositions détergentes comprennent en outre un polymère antalissoir (SRP).

20 La quantité de polymère antalissoir (SRP) peut aller jusqu'à 10%, de préférence de 0,1 à 5% du poids de la composition détergente.

Des exemples de silicone aminé (SA), de polymère organique inhibiteur de transfert de couleur(PAT), de cellulase et de polymère antalissoir (SRP) ont déjà été mentionnés ci-dessus.

25 Lesdites compositions détergentes, comprennent également au moins un agent tensioactif.

Des exemples d'agents tensioactifs ont déjà été mentionnés ci-dessus.

Lesdites compositions détergentes, peuvent également comprendre des constituants habituels des compositions détergentes pour le linge, constituants qui ont déjà été mentionnés ci-dessus.

Un dernier objet de l'invention consiste en un procédé de protection des couleurs des articles en fibres textiles (coton en particulier), colorés notamment, par lavage desdits textiles à l'aide d'un milieu aqueux contenant de l'eau et une quantité efficace desdites compositions détergentes.

35 Ledit milieu aqueux peut contenir de l'ordre de 0,5 à 10 grammes/litre de composition détergente.

Il peut s'agir de lavages industriels ou ménagers, en machine à laver ou à la main. Les opérations de lavage peuvent être réalisées à une température de l'ordre de 25 à 90°C, de préférence de 30 à 60°C.

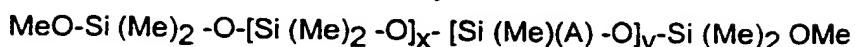
5

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif.

### **Exemples**

#### Silicone aminé/PVP

10 Le silicone aminé testé est l'aminopolyméthylsiloxane de formule



où

- . x est égal à 135 et y à 1,5
- . A représente le groupe  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$
- . Me représente le groupe méthyle

La polyvinylpyrrolidone mise en oeuvre est la HP 50 de BASF.

#### Protection des couleurs

Les mesures de protection de couleur de compositions détergentes comprenant un silicone aminé associé à une polyvinylpyrrolidone ont été réalisées comme suit :

20 PRINCIPE

Le test simule un lavage en machine simplifié, à l'aide d'un tergotomètre. Il consiste à laver ensemble à 60°C, des éprouvettes standards de tissu rouge propre et de tissu blanc propre, avec une formulation détergente

- |   |                 |
|---|-----------------|
| 25 . contenant un silicone aminé associé à une polyvinylpyrrolidone | (formulation A) |
| . contenant un silicone aminé (sans polyvinylpyrrolidone)           | (formulation B) |
| . contenant une polyvinylpyrrolidone (sans silicone aminé)          | (formulation C) |
| . ne contenant ni silicone aminé ni polyvinylpyrrolidone            | (formulation D) |

Le lavage dure 20 minutes et la détérioration de la couleur des pièces de tissu est mesurée à l'aide d'un colorimètre ; la décoloration et le transfert de colorant sont évalués par mesure des réflectances avant et après lavage.

#### APPAREILAGE et MATERIEL

- Tergotomètre : "U.S. TESTING Co Inc" HOBOKEN N.J. Modèle 7243.
- Glaceuse pour repasser les échantillons de tissu après lavage.
- Appareil de mesure de couleurs "Dr Lange LUCI 100".

35 Les tissus testés sont les suivants (tissus standards fabriqués par le CFT - Center For Test materials -) :

Coton propre R2	(rouge)	2 pièces par essai
Coton propre CN1	(blanc)	2 pièces par essai

## MODE OPERATOIRE

Le tergotomètre est un appareil constitué de 4 pots de 2 litres en inox sur lesquels sont adaptés des agitateurs, que l'on règle à 100 cycles par minutes. Les pots sont placés dans une cuve d'eau régulée à 60°C.

- 5 Dans chaque pot on met 1 litre d'eau (de dureté française 30°TH, obtenue par dilution d'eau de Contrexéville) contenant la formulation à tester.

Quand l'eau est en température, les pots sont introduits dans le bain thermostaté en déclenchant simultanément l'agitation et un chronomètre.

Le lavage dure 20 minutes ; les tissus sont ensuite rincés trois fois à l'eau de ville, puis

- 10 essorés à la main et séchés à plat individuellement entre deux feuilles de papier blanc absorbant.

Les tissus sont à nouveau mis entre deux feuilles de papier absorbants propres et repassés dans une glaceuse à une température voisine de 110°C.

## MESURE

- 15 Les mesures de couleurs sont effectuées avec le colorimètre avant et après lavage, selon le système "L", "a", "b" (échelle du noir au blanc, du vert au rouge, et du bleu au jaune), pour mesurer la variation de l'intensité de couleur rouge  $\Delta a = a_{\text{après lavage}} - a_{\text{avant lavage}}$ .

Les formulations détergentes A, B, C et D, dont la composition (exprimée en parties en poids) figure au tableau 1 ci-dessous, sont testées comme ci-dessus décrit.

Les résultats obtenus figurent au tableau 2.

Ces résultats montrent que :

- seule la formule A, selon l'invention, apporte une protection efficace du linge blanc et coloré, car on obtient un faible transfert de couleur sur coton blanc (valeur  $\Delta a$  faible) et 25 une faible décoloration du coton rouge (valeur  $\Delta a$  faible en valeur absolue)

- la formule C, comportant uniquement la PVP apporte un faible transfert de couleur sur coton blanc (valeur  $\Delta a$  faible) mais elle conduit à une décoloration plus importante du coton rouge que la formulation A (valeur absolue de  $\Delta a$  de C > valeur absolue de  $\Delta a$  de A) ;

- 30 - les formules B et D sans PVP ne réduisent pas le transfert de couleurs sur coton blanc (valeur  $\Delta a$  élevée).

Tableau 1

Formule	A	B Comparatif	C Comparatif	D Comparatif
Zéolite 4A	25	25	25	25
Silicate 2 SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	5	5	5	5
Carbonate de sodium	15	15	15	15
copolymère acrylate / méthacrylate	5	5	5	5
Sokalan CP5				
Sulfate de sodium	7,5	8,5	9,5	10,5
CMC blanose 7MXF	1	1	1	1
Perborate monohydraté	15	15	15	15
TAED granulé	5	5	5	5
Tensioactif anionique LABS Nansa	6	6	6	6
Tensioactif non ionique Symperonic A3 (alcool éthoxylé 3 OE)	3	3	3	3
Tensioactif non ionique Symperonic A9 (alcool éthoxylé 9 OE)	9	9	9	9
Enzymes (espérases, amylases, cellulase, protéase)	0,5	0,5	0,5	0,5
Silicone aminé	2,0	2,0	0,0	0,0
PVP	1,0	0,0	1,0	0,0

5

Tableau 2

10

Formule	A	B Comparatif	C Comparatif	D Comparatif
Δa coton blanc	3,1	15,7	2,8	18,5
Δa coton rouge	-2,5	-2,9	-3,9	-2,6

## REVENDICATIONS

1) Utilisation, dans les compositions détergentes pour le linge, comme agent de protection des couleurs du linge blanc ou coloré, d'un silicone aminé (SA) en association  
5 avec au moins un polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT).

2) Utilisation selon la revendication 1) caractérisée en ce que les quantités de  
silicone aminé (SA) et de polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT)  
dans lesdites compositions détergentes sont respectivement de 0,01 à 8% (SA) et de  
10 0,05 à 5% (PAT), de préférence de 0,1 à 5% (tout particulièrement 0,3 à 3%) (SA) et de  
0,2 à 3% (PAT).

3) Utilisation selon la revendication 1) ou 2) caractérisée en ce que le rapport  
pondéral (SA) / (PAT) est de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 10.

15 4) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce  
que ledit silicone aminé (SA) est choisi parmi les aminopolyorganosiloxanes (APS)  
comprenant des unités siloxanes de formules générales

20  $R^1_a B_b Si O_{(4-a-b)/2}$  (I) où  $a+b = 3$ , avec  $a = 0, 1, 2$  ou  $3$  et  $b = 0, 1, 2$  ou  $3$

$R^1_c A_d Si O_{(4-c-d)/2}$  (II) où  $c+d = 2$ , avec  $c = 0$  ou  $1$  et  $d = 1$  ou  $2$

$R^1_2 Si O_{2/2}$  (III)

25 et éventuellement  
 $R^1_e A_f Si O_{(4-e-f)/2}$  (IV) où  $e+f = 0$  ou  $1$ , avec  $e = 0$  ou  $1$  et  $f = 0$  ou  $1$

formules dans lesquelles,

30 \* les symboles  $R^1$  identiques ou différents, représentent un radical aliphatique linéaire ou  
ramifié, saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ou phényle,  
éventuellement substitué par des groupes fluoro ou cyano  
\* les symboles  $A$  identiques ou différents, représentent un groupe amino primaire,  
secondaire, tertiaire ou quaternisé, lié au silicium par l'intermédiaire d'une liaison  $SiC$ -,  
35 \* les symboles  $B$  identiques ou différents représentent  
une fonction OH

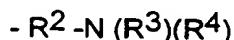
. une fonction OR, où R représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone

- 5 . une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone  
 5 le symbole A.

6) Utilisation selon la revendication 4), caractérisée en ce que

- \* dans les unités de formule (I), a = 1, 2 ou 3 et b = 0 ou 1, et  
 10 \* dans les unités de formule (II), c = 1 et d = 1.

6) Utilisation selon la revendication 4) ou 5), caractérisée en ce que ledit symbole A est un groupe amino de formule



- 15 où  
 \* le symbole R<sup>2</sup> représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,  
 \* les symboles R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents représentent  
 20 . H,  
 . un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,  
 . un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement  
 25 substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène,  
 ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé.

7) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4) à 6), caractérisée en ce que le symbole A a pour formule

- $(CH_2)_3 NH_2$	$-(CH_2)_3 NH_3^+ X^-$
- $(CH_2)_3 N(CH_3)_2$	$-(CH_2)_3 N^+(CH_3)_2 (C_{18}H_{37}) X^-$
- $(CH_2)_3 NHCH_2CH_2NH_2$	$-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2OH)_2$
- $(CH_2)_3 N(CH_2CH_2NH_2)_2$	

- 35 8) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4) à 7), caractérisée en ce que le symbole R<sup>1</sup> représente un groupe méthyle, éthyle, vinyle, phényle, trifluoropropyle, cyanopropyle, tout particulièrement le groupe méthyle.

- 9) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4) à 8), caractérisée en ce que le symbole B représente
- . un groupe OR où R contient de 1 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone,
- 5 . ou le symbole A.
- 10 10) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisée en ce que ledit silicone aminé est au moins实质iellement linéaire, de préférence totalement linéaire.
- 11) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce que ledit silicone aminé présente une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 3000 à 30 000.
- 15 12) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisée en ce que ledit silicone aminé (SA) ou ledit aminopolyorganosiloxane (APS) présente dans sa chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionalisés.
- 20 13) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisée en ce que le polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT), est choisi parmi :
  - . les polyvinylpyrrolidones (PVP), de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 5 000 à 400 000, préférentiellement de l'ordre de 5 000 à 200 000, tout particulièrement de 10 000 à 50 000 ;
- 25 . les copolymères de N-vinylpyrrolidone et de N-vinylimidazole, linéaires ou branchés, de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 5 000 à 1 000 000, préférentiellement de l'ordre de 5 000 à 200 000, tout particulièrement de 10 000 à 20 000, présentant un rapport molaire N-vinylimidazole / N-vinylpyrrolidone de 1/1 à 0,2/1, de préférence de 0,8/1 à 0,3/1, tout particulièrement de 0,6/1 à 0,4/1 ;
- 30 . les polyamines N-oxyde statistiques ou séquencées présentant un rapport amine/amine N-oxyde de 10/1 à 1/1 000 000, de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 500 à 1 000 000, préférentiellement de l'ordre de 1 000 à 100 000, tout particulièrement de 5 000 à 100 000, comme les poly(4-vinylpyridine-N-oxyde) notamment, en particulier la poly(4-vinylpyridine-N-oxyde) de masse moléculaire moyenne d'environ 50 000 et présentant un rapport amine/amine N-oxyde de 1/4.

14) Utilisation selon la revendication 13), caractérisée en ce que le polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT), est choisi parmi les polyvinylpyrrolidones (PVP).

5 15) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 14), caractérisée en ce que l'association formée par ledit silicone aminé (SA) et les polymères organiques inhibiteurs de transfert de couleur (PAT) comprend en outre une cellulase.

10 16) Utilisation selon la revendication 15), caractérisée en ce que la quantité de cellulase va jusqu'à 5 mg, de préférence de 0,01 mg à 3 mg d'enzyme active par gramme de composition détergente.

15 17) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 16), caractérisée en ce que l'association formée par ledit silicone aminé (SA) et les polymères organiques inhibiteurs de transfert de couleur (PAT) comprend en outre un polymère anti-salissure.

18) Utilisation selon la revendication 17), caractérisée en ce que la quantité de polymère anti-salissure va jusqu'à 10%, de préférence de 0,1 à 5% par rapport à la composition détergente.

20 19) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1) à 18) dans des compositions détergentes pour le linge comprenant de l'ordre de 1 à 70%, de préférence de 5 à 50% d'au moins un agent tensioactif.

25 20) Compositions détergentes pour le lavage du linge, comprenant au moins un silicone aminé (SA) en association avec au moins un polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT).

30 21) Compositions détergentes selon la revendication 20) caractérisées en ce que les quantités de silicone aminé (SA) et de polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT) sont respectivement de 0,01 à 8% (SA) et de 0,05 à 5% (PAT), de préférence de 0,1 à 5% (tout particulièrement 0,3 à 3%) (SA) et de 0,2 à 3% (PAT) du poids desdites compositions détergentes .

35 22) Compositions détergentes selon la revendication 20) ou 21), caractérisées en ce que le rapport pondéral (SA) / (PAT) est de 0,1 à 20, de préférence de 0,5 à 10.

23) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 20) à 22), caractérisées en ce que ledit silicone aminé (SA) et ledit polymère organique inhibiteur de transfert de couleur (PAT) sont choisis parmi ceux définis aux revendications 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12), ou 13).

5

24) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 20) à 23), caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre une cellulase.

25) Compositions détergentes selon la revendication 24), caractérisées en ce que  
10 la quantité de cellulase va jusqu'à 5 mg, de préférence de 0,01 mg à 3 mg d'enzyme active par gramme de composition détergente.

26) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 20) à 25), caractérisées en ce qu'elles comprennent un polymère anti-salissure.

15

27) Compositions détergentes selon la revendication 26), caractérisées en ce que la quantité de polymère antalisssure va jusqu'à 10%, de préférence est de l'ordre de 0,1 à 5% du poids desdites compositions.

20

28) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 20) à 27), caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un agent tensioactif.

25

29) Procédé de protection des couleurs des articles en fibres textiles par lavage desdits articles à l'aide d'un milieu aqueux contenant les compositions détergentes faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 20) à 28).

30 31) Procédé selon la revendication 29), caractérisé en ce que ledit milieu aqueux contient de l'ordre de 0,5 à 10 grammes/litre de ladite composition détergente.

30

31) Procédé selon la revendication 29) ou 30), caractérisé en ce que ledit lavage est réalisé à une température de l'ordre de 25 à 90°C, de préférence de 30 à 60°C.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte... nal Application No

PCT/FR 99/00269

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C11D3/37 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 96 19194 A (PROCTER &amp; GAMBLE)          27 June 1996</p> <p>see page 15, last paragraph - page 17,          paragraph 1; claims 1-4          ---</p>	<p>1,2,4,          11,13,          19-21,          28,29</p>
X	<p>WO 96 19562 A (PROCTER &amp; GAMBLE)          27 June 1996</p> <p>see page 8, paragraph 4          see page 15, last paragraph - page 17,          paragraph 1          see page 17, paragraph 3; claims 1-4,11          ---</p>	<p>1,2,4,          11,13,          16,          19-21,          24,25,          28,29</p>

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 April 1999

23/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.

PCT/FR 99/00269

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 03525 A (PROCTER & GAMBLE) 5 March 1992 see page 17, paragraph 3 ----	1, 13, 20, 29
P, A	WO 98 39401 A (RHODIA) 11 September 1998 see page 57, line 16-25 see page 58, line 27 see page 60, paragraph 1; claims 1, 5, 9-12, 14-19, 26 -----	1-29

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00269

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9619194	A 27-06-1996	AU BR CA CN CZ EP HU JP PL SK	4465296 A 9510277 A 2208371 A 1170352 A 9701884 A 0794763 A 77478 A 10511093 T 321858 A 83397 A		10-07-1996 06-01-1998 27-06-1996 14-01-1998 12-11-1997 17-09-1997 28-05-1998 27-10-1998 22-12-1997 14-01-1998
WO 9619562	A 27-06-1996	AU BR CA CN CZ EP HU JP NZ PL SK	4415396 A 9510455 A 2208462 A 1170431 A 9701885 A 0799300 A 77291 A 10510874 T 298623 A 320867 A 82997 A		10-07-1996 26-05-1998 27-06-1996 14-01-1998 12-11-1997 08-10-1997 30-03-1998 20-10-1998 25-02-1999 10-11-1997 14-01-1998
WO 9203525	A 05-03-1992	AT AU AU CA CN CZ DE DE DK EG EP ES FI GR JP PL PT SK TR	152474 T 661826 B 8497091 A 2088275 A 1059930 A 9300216 A 69125938 D 69125938 T 543911 T 19654 A 0543911 A 2100957 T 930673 A 3023501 T 6500141 T 172300 B 98654 A, B 10093 A 26080 A		15-05-1997 10-08-1995 17-03-1992 18-02-1992 01-04-1992 13-04-1994 05-06-1997 18-12-1997 13-10-1997 30-08-1995 02-06-1993 01-07-1997 16-02-1993 29-08-1997 06-01-1994 30-09-1997 30-06-1992 07-07-1993 15-12-1994
WO 9839401	A 11-09-1998	AU	6333098 A		22-09-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema	Internationale No
PCT/FR 99/00269	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C11D3/37 C11D3/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 19194 A (PROCTER & GAMBLE) 27 juin 1996  voir page 15, dernier alinéa - page 17, alinéa 1; revendications 1-4 --- X WO 96 19562 A (PROCTER & GAMBLE) 27 juin 1996  voir page 8, alinéa 4 voir page 15, dernier alinéa - page 17, alinéa 1 voir page 17, alinéa 3; revendications 1-4, 11 --- -/-	1, 2, 4, 11, 13, 19-21, 28, 29  1, 2, 4, 11, 13, 16, 19-21, 24, 25, 28, 29

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"8" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bellingen, I

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 99/00269

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 92 03525 A (PROCTER & GAMBLE) 5 mars 1992 voir page 17, alinéa 3 -----	1,13,20, 29
P,A	WO 98 39401 A (RHODIA) 11 septembre 1998 voir page 57, ligne 16-25 voir page 58, ligne 27 voir page 60, alinéa 1; revendications 1,5,9-12,14-19,26 -----	1-29

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/00269

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9619194 A	27-06-1996	AU 4465296 A BR 9510277 A CA 2208371 A CN 1170352 A CZ 9701884 A EP 0794763 A HU 77478 A JP 10511093 T PL 321858 A SK 83397 A	10-07-1996 06-01-1998 27-06-1996 14-01-1998 12-11-1997 17-09-1997 28-05-1998 27-10-1998 22-12-1997 14-01-1998
WO 9619562 A	27-06-1996	AU 4415396 A BR 9510455 A CA 2208462 A CN 1170431 A CZ 9701885 A EP 0799300 A HU 77291 A JP 10510874 T NZ 298623 A PL 320867 A SK 82997 A	10-07-1996 26-05-1998 27-06-1996 14-01-1998 12-11-1997 08-10-1997 30-03-1998 20-10-1998 25-02-1999 10-11-1997 14-01-1998
WO 9203525 A	05-03-1992	AT 152474 T AU 661826 B AU 8497091 A CA 2088275 A CN 1059930 A CZ 9300216 A DE 69125938 D DE 69125938 T DK 543911 T EG 19654 A EP 0543911 A ES 2100957 T FI 930673 A GR 3023501 T JP 6500141 T PL 172300 B PT 98654 A, B SK 10093 A TR 26080 A	15-05-1997 10-08-1995 17-03-1992 18-02-1992 01-04-1992 13-04-1994 05-06-1997 18-12-1997 13-10-1997 30-08-1995 02-06-1993 01-07-1997 16-02-1993 29-08-1997 06-01-1994 30-09-1997 30-06-1992 07-07-1993 15-12-1994
WO 9839401 A	11-09-1998	AU 6333098 A	22-09-1998

